Über einige Derivate des Amido-Resorcins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Benno Wagner

aus Schlettstadt i. Elsass.

ACAD. LUDOVICA BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1902.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann.

1902.

20

Meiner lieben Mutter

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901, im Wintersemester 1901/1902 und im Sommersemester 1902 im chemischen Institut der königlich bayerischen Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Prof. Dr. Otto Fischer

für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten

Dr. Ferdinand Henrich

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

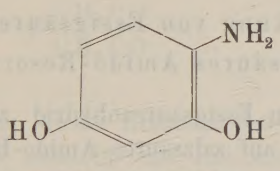
Auch Herrn

Prof. Dr. Max Busch

sage ich meinen besten Dank für seine freundlichen Ratschläge.

Nachdem von F. Henrich aus Amido-Orcin eine Anzahl von Orthokondensationsprodukten[1]) dargestellt worden war, erschien es wünschenswert das Verhalten des Amido-Resorcins in den analogen Fällen kennen zu lernen.

Das Amido-Resorcin hat nach den Untersuchungen von Weselsky und Benedict[2]), sowie von Meyer und Kreis[3]) die folgende 1:3:4 Formel.



Am zweckmässigsten stellt man Amido-Resorcin durch Reduktion von Nitroso-Resorcin dar. Diesen Körper hat Fevre[4]) durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine Lösung von Resorcin in alkoholischem Natriumhydroxyd dargestellt. Das Natriumsalz das Mononitrosoresorcins scheidet sich dabei in krystallisiertem Zustande ab.

Auf der Beobachtung fussend, dass das Kaliumsalz des Mononitroso-Resorcins wesentlich schwerer in Alkohol löslich

---

[1]) Monatshefte d. Chemie XIX, p. 483.
[2]) Monatshefte d. Chemie I, p. 899, Lieb. Annal. 165, p. 6.
[3]) Berichte der chem. Gesellsch. XVI, p. 1329.
[4]) Bullet. d. l. soc. chim. XXXIX, p. 585 (1883).

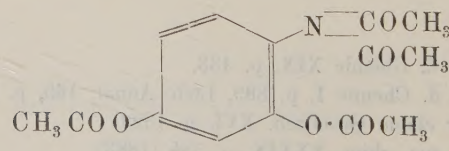
ist, als die Natriumverbindung, kann man die Ausbeuten zu quantitativen gestalten, wenn man einerseits statt des Natriumhydroxyds das Kaliumhydroxyd anwendet und andererseits in konzentrierterer Lösung arbeitet, als wie es Fèvre vorschreibt. Die genaue Vorschrift wird im experimentellen Teil gegeben. Da sich bei der Reduktion des Nitroso-Resorcins zu Amido-Resorcin mit Zinnchlorür und Salzsäure das Amin nicht krystallisiert abscheidet, so muss das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Zu diesem Zwecke ist erst ein starkes Verdünnen der Zinnlauge und nachher ein langes Eindampfen des Filtrates nötig, wobei sich der Amidokörper sehr leicht oxydiert. Auch hier habe ich durch Entfernung der Hauptmenge des Zinns mit Chlorammon, als Doppelsalz, und durch Eindampfen im Vakuum die Ausbeuten wesentlich verbessern können.

Es wurde nun untersucht:

I. Die Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf salzsaures Amido-Resorcin.

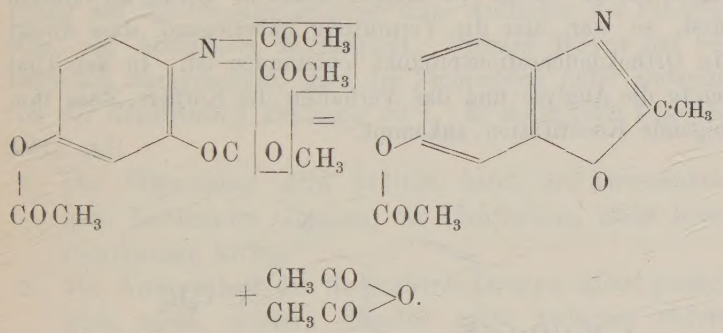
a) Lässt man Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang in der Siedehitze auf salzsaures Amido-Resorcin einwirken, so erhält man ein Acetylderivat, welches bei 106,5° schmilzt und durch Alkali wieder in Amido-Resorcin und Essigsäure gespalten werden kann. Die Untersuchung ergab, dass der fragliche Körper ein Tetra-Acetylderivat ist, demnach also zwei Acetylgruppen am Stickstoff besitzen muss. Das wurde bestätigt dadurch, dass das betreffende Produkt bei der trockenen Destillation Essigsäureanhydrid abspaltet.

Seine Konstitution wird durch die folgende Formel veranschaulicht:



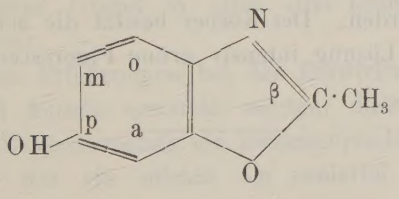
b) Bei der erwähnten trockenen Destillation geht nach dem Essigsäureanhydrid ein hellgelbes Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Der so erhaltene Körper zeigt den Schmelzpunkt 55° und lässt sich durch Alkali nicht mehr in Amido-Resorcin und Essigsäure spalten.

Offenbar ist unter Austritt von Essigsäureanhydrid eine Orthokondensation vor sich gegangen, die man ungefähr folgendermassen formulieren kann:



c) Kocht man dieses Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali, so entsteht das Kaliumsalz eines Körpers, der ganz den Charakter eines Phenols zeigt und den Schmelzpunkt 193° besitzt. Aus seiner wässrig alkalischen Lösung wird er durch Kohlensäure als freies Phenol ausgefällt. Mit Diazobenzolchlorid lässt er sich zu einem Azofarbstoff kuppeln.

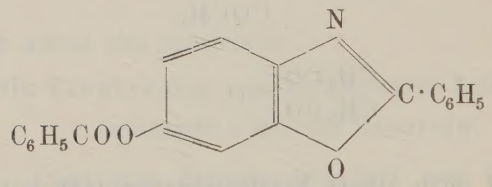
Er besitzt folgende Konstitution:



Man kann ihn demnach als ein β-Methyl-p-Oxybenzoxazol bezeichnen.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Amido-Resorcin.

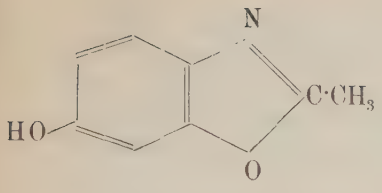
a) Lässt man Benzoylchlorid in der Siedehitze auf salzsaures Amido-Resorcin einwirken, so bemerkt man anfangs eine starke Entwicklung von Salzsäure. Setzt man das Erhitzen noch etwa eine halbe Stunde nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung fort, so erhält man einen Körper von dem Schmelzpunkt 118,5°. Da er sich durch Alkali nicht wieder in Amido-Resorcin zurückverwandeln lässt, so war hier die Vermutung naheliegend, dass direkt ein Orthokondensationsprodukt entstanden ist. In der That zeigte die Analyse und das Verhalten des Körpers, dass ihm folgende Konstitution zukommt.



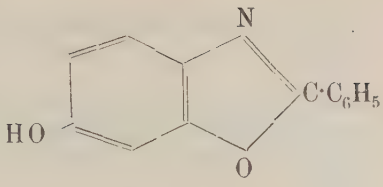
b) Durch Verseifung geht dieser Körper nämlich in eine phenolartige Verbindung über, welche ebenfalls aus wässrig-alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt wird und sich mit Diazobenzolchlorid zu einem Azofarbstoff kuppeln lässt. Dieses Phenol, ein Phenyl-Oxybenzoxazol vom Schmelzpunkt 217°, ist bereits von F. Henrich[1]) dargestellt und beschrieben worden. Der Körper besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft in Lösung intensiv grüne Fluorescenz zu zeigen.

---

[1]) Monatshefte f. Chemie XIX, p. 438.



β-Methyl-p-Oxybenzoxazol



β-Phenyl-p-Oxybenzoxazol.

Die Betrachtung dieser beiden Phenole war nun in Bezug auf die Gesetzmässigkeit beim Auftreten der Fluorescenz von besonderer Wichtigkeit. Richard Meyer hat bekanntlich nachgewiesen, dass die Fluorescenz unter anderem von der Konstitution abhängig ist[1]). Er stellt dafür folgende Sätze auf:

1. Die Fluorescenz wird bedingt durch die Anwesenheit ganz bestimmter Gruppen, der Fluorophore, meist heterocyclischer Ringe.
2. Die Anwesenheit der fluorophoren Gruppe allein genügt noch nicht, sondern dieselbe muss zwischen andere dichtere Atomkomplexe z. B. Benzolkerne eingelagert sein.

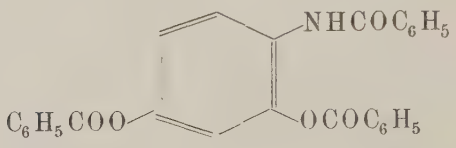
So zeigt z. B. das Pyron keine Fluorescenz wohl aber das Diphenylpyron.

In der That ergab die Untersuchung der beiden oben genannten Phenole eine frappante Bestätigung von R. Meyers Theorie. Während das Methyl-substituierte Oxazol weder in alkalischer, noch in schwefelsaurer, noch auch in alkoholischer Lösung Fluorescenz zeigte, trat dieselbe beim Phenyl-substituierten Oxazol in allen drei Lösungen auf das Schärfste hervor.

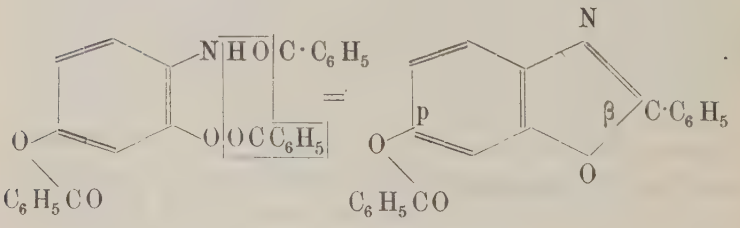
Nach den Erfahrungen bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnte erwartet werden, dass der Bildung eines Phenyl-Oxybenzoxazols ein Zwischenprodukt hervorgeht. In der That war ein solches auf zweierlei Art zu fassen.

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie XXIV, p. 503.

Unterbricht man nämlich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amido-Resorcin die Reaktion sogleich nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung, so erhält man nicht das oben erwähnte Benzoyl-Phenyl-Oxybenzoxazol, sondern ein Tribenzoyl-Amido-Resorcin vom Schmelzpunkt 172°



Der gleiche Körper entsteht auch, wenn man Amido-Resorcin nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt. Diese Verbindung lässt sich durch Alkali wieder zu Amido-Resorcin verseifen, ein Beweis, dass noch keine Orthokondensation stattgefunden hat. Unterwirft man nun diesen Körper der trockenen Destillation, so findet ganz analog, wie beim Tetraacetylderivat, eine Abspaltung von Benzoësäure statt und man gelangt in der That zu dem gleichen Körper, wie durch längeres Erhitzen von Amido-Resorcin mit Benzoylchlorid, nämlich zum Benzoyl-Phenyl-Oxybenzoxazol.

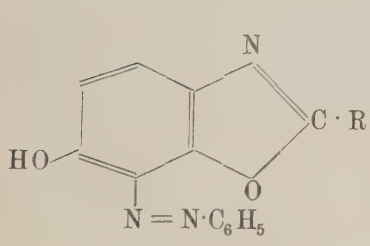


+ C_6H_5COOH

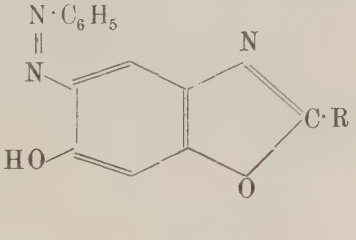
Die Kondensation ist vermutlich in der oben dargestellten Weise erfolgt.

Mit Rücksicht auf Untersuchungen über sterische Hinderungen[1]) wurden die drei Nitrobenzoylamido-Resorcine dargestellt und versucht, ob dieselben mit der gleichen Leichtigkeit der Orthokondensation unterliegen, wie die nicht nitrierte Verbindung. Indessen zeigte sich, dass alle drei bei der trockenen Destillation verpufften und sich unter Kohleabscheidung völlig zersetzten. Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure kann bei allen drei Verbindungen eine Anhydrisierung nicht erreicht werden.

Besonderes Interesse boten dann noch die Azoverbindungen, welche man durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Methyl- und Phenyl-Oxybenzoxazol erhält. Offenbar können diese Azokörper nur folgende Konstitution haben, wenn wir den Methyl- bezüglich Phenyl-Rest als -R bezeichnen wollen.



I

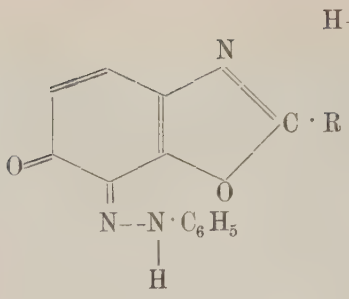


II

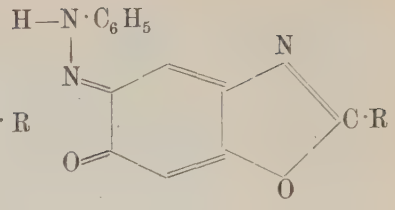
Oder sie können deren tautomere Form, die Hydrazonformel besitzen

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie 51, 113 und 252.



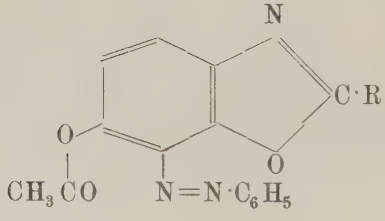
III



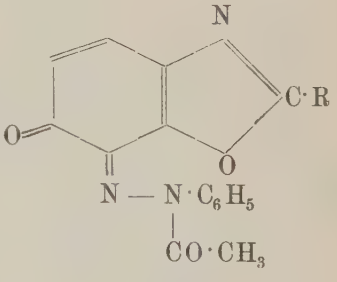
IV

Da es Ortho-Oxy-Azokörper sein müssen, war die Hydrazonformel die wahrscheinlichere.

Es wurde nun versucht den Nachweis so zu erbringen, dass man das Acetylderivat der Azokörper darstellte. Demselben musste dann, wenn man die Formeln I bezüglich III gelten lässt, folgende Konstitution zukommen:



V

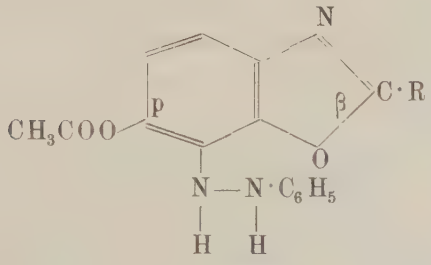


VI

Durch Reduktion nach dem Vorgange von Goldschmidt[1]) hätte aus dem Körper VI Acetanilid abgespalten werden müssen. Es zeigte sich aber, dass das nicht der Fall ist,

[1]) Berichte d. chem. Gesellsch. 24, 2300; 25, 1324.

sondern, dass das Reduktionsprodukt nach Analyse und Eigenschaften ein Hydrazon von der Formel VII ist.



VII.

Dass die Acetylgruppe im Molekül erhalten bleibt, lässt sich nachweisen durch die Kakodylreaktion, und die Hydrazongruppe konnte leicht daran erkannt werden, dass durch Schütteln mit Quecksilberoxyd der Acetyl-Azokörper regeneriert wurde.

Der Nachweis gelang nur beim Methyl-Azokörper vollständig, während beim Phenyl-Azokörper zwar die gleichen Reaktionen eintraten, stimmende Analysen jedoch nicht erhalten werden konnten, weil die beschränkte Menge Material, welche zur Verfügung stand, nicht rein genug war

Experimenteller Teil.

Darstellung des Amido-Resorcinchlorhydrates.

33 gr Resorcin (1 Mol.) werden in 90 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 24 gr gepulvertem Aetzkali (etwas mehr als 1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Diese Lösung wird in einer Kältemischung unter 0 Grad abgekühlt und mit 39 gr (1 Mol.) ebenfalls unter 0 Grad gekühltem Amylnitrit unter Umrühren gemischt.

Das Reaktionsgemisch färbt sich nach einiger Zeit dunkelrot, erwärmt sich etwas und erstarrt nach 3—4 stündigem Stehen im Eise vollständig zu einer Krystallmasse, so dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausläuft.

Nach dieser Zeit saugt man die Krystallmasse ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Aether nach und trocknet im Vakuumexsiccator. Die Temperatur des Reaktionsgemisches darf nicht viel über 0 Grad steigen, andernfalls wird das Präparat leicht dunkelbraun und schmierig, während es bei sorgfältiger Arbeit ein rotes, trockenes Krystallpulver darstellt.

Das so gewonnene Nitroso-Resorcin-Kalium wird in das frei Nitroso-Resorcin übergeführt, indem man 50 gr des pulverförmigen Materials mit wenig Wasser zum Brei anrührt, den man durch hineingeworfene Eisstückchen kühlt und mit einer ebenfalls durch Eis gekühlten Mischung von 25 gr konzentrierter Schwefelsäure und 50 gr

Wasser unter Umrühren versetzt. Das dunkelrote Kaliumsalz geht dabei augenblicklich in das lebhaft gelbe freie Nitroso-Resorcin über. Letzteres wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Thon gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Es empfiehlt sich dabei den Exsiccator mit Kohlensäure zu füllen, da bei Luftzutritt die gelbe Farbe des Präparates leicht in eine braungrüne übergeht.

Von dem getrockneten und gepulverten Nitroso-Resorcin werden 40 gr mit wenig Alkohol zum Brei angerührt und in kleinen Portionen in eine Lösung von 160 gr Zinnchlorür in 160 gr konzentrierter Salzsäure und ebensoviel Wasser eingetragen. Dabei tritt starke Erwärmung ein, sodass häufig der Alkohol ins Sieden gerät. Die Heftigkeit der Reaktion mildert man zweckmässig durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser. Die Reduktion des Nitroso-Resorcins ist nach kurzer Zeit vollendet, es ist vollständige Lösung eingetreten und die Flüssigkeit hat dann einen grünlichen Farbenton angenommen.

Jetzt handelt es sich noch darum aus dem Reduktionsgemisch das Amido-Resorcin zu isolieren. Hierbei ergaben sich anfangs verschiedene Schwierigkeiten. Einerseits lässt sich das Zinndoppelsalz des Amido-Resorcins aus der Lösung nicht abscheiden, vermöge seiner ungemein leichten Löslichkeit in Wasser. Andererseits hat das Ausfällen der gesamten Menge von Zinn mit Schwefelwasserstoff den Nachteil, dass man die Lösung sehr stark verdünnen muss, während beim Eindampfen das in freies Amido-Resorcin und Salzsäure dissociirte Präparat äusserst leicht oxydiert wird.

Nach mehreren Versuchen wendete ich zur Entfernung der Hauptmenge des Zinns ein von H. Weidel und F. Wenzel[1]) angegebenes Verfahren an. Der grösste Teil des Zinns wird hierbei mit Hilfe von Ammonchlorid in ein Zinnchlorid-Ammonchloriddoppelsalz übergeführt, welches in

---

[1]) Monatshefte d. Chemie XIX p. 237.

Alkohol unlöslich ist, während das Amido-Resorcin-Zinndoppelsalz sich leicht in Alkohol löst.

In das oben erwähnte Reduktionsgemisch von 40 gr Nitroso-Resorcin und 160 gr Zinnchlorür etc. wird eine konzentrirte wässerige Lösung von 80 gr Chlorammon eingetragen und die ganze Flüssigkeit etwa bis zur Hälfte eingedampft. Dabei scheidet sich schon eine reichliche Menge von Krystallen des Zinnchlorid-Ammonchlorid-Doppelsalzes ab, welche abfiltriert werden. Das Filtrat dampft man weiter bis zur Staubtrockene ein. Der gepulverte Rückstand wird nun wiederholt mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Auszüge zum grössten Teil von Alkohol befreit, mit reichlich Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Man filtriert vom Zinnsulfid ab, dampft das Filtrat im Vakuum unter Durchleiten von Kohlensäure auf ca. 50 ccm ein und versetzt mit ebensoviel konzentrierter Salzsäure. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen im Kohlensäure gefüllten Exsiccator haben sich schön ausgebildete Krystalle von salzsaurem Amido-Resorcin abgeschieden, welche abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und im Vakuum über Kalk getrocknet werden.

Bei einem Vakuum von 150 mm geht das Eindampfen des Schwefelwasserstoff-Filtrates auf dem Wasserbade sehr schnell von statten.

Das erhaltene Produkt ist meist rein genug, um es sogleich verwenden zu können. Andernfalls lässt es sich aus starker Salzsäure umkrystallisiren.

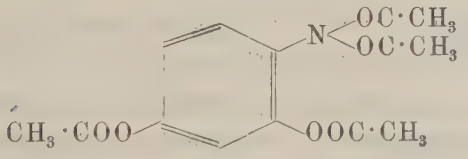
In den meisten Fällen sind die so gewonnenen Krystalle grünlich, etwa von der Farbe des Eisenvitriols. Zuweilen erzielt man bei sehr vorsichtigem Arbeiten zart rosa gefärbte Krystalle von schönem Glanze, welche allmählich amethystblau werden. Die Ursache der Färbung ist in einer geringen Oxydation zu suchen.

Acetylierung des Amido-Resorcins.

5 gr des Amido-Resorcinchlorhydrats werden mit 2 gr entwässertem Natriumacetat und 50 gr Essigsäureanhydrid zwei Stunden im Oelbade unter Rückfluss gekocht. Dann destilliert man das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade unter Vakuum zum grössten Teile ab und giesst den Rückstand in Wasser. Nach einiger Zeit ist die anfangs ölige Masse krystallinisch geworden. Sie wird abgesaugt, getrocknet und mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 106.5°. Die Analyse ergab folgendes Resultat

1.) 0.2900 gr Substanz lieferten 0.6108 gr CO_2 u. 0.1314 gr H_2O
2.) 0.2422 gr „ „ 0.5068 gr CO_2 u. 0.1120 gr H_2O
3.) 0.3217 gr „ „ 14.9 ccm N bei 723 mm u. 19°
4.) 0.2050 gr „ „ 9.2 ccm N bei 734 mm u. 18,5°

Berechnet für die Formel:



In hundert Teilen

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_6N$		Gefunden I	II
C	57.32%	57.45	57.08
H	5.16%	5.07	5.17
N	4.79%	5.03	5.06

der vorliegenden Körper ist also ein

Tetraacetylamido-Resorcin.

Von wässerigem Alkali wird die Verbindung beim Kochen, von alkoholischem schon in der Kälte verseift.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung. Wie die Analyse zeigt, sind also hier zwei Acetylgruppen an den Stickstoff getreten, während sonst meist nur ein Wasserstoffatom substituiert wird.

Gegen die gebräuchlichsten Lösungsmittel verhält sich der Körper folgendermassen:

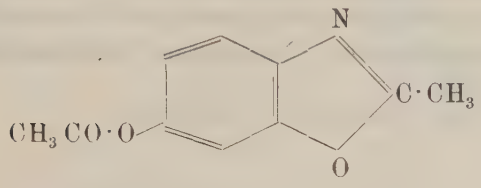
Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Alkohol	mässig l.	leicht l.
Aether	leicht l.	leicht l.
Benzol	leicht l.	sehr leicht l.
Ligroin	schwer l.	mässig l.
Chloroform	leicht l.	sehr leicht l.
Eisessig	leicht l.	sehr leicht l.
Wasser	sehr wenig l.	wenig l.

Darstellung eines Orthokondensationsproduktes aus dem acetylierten Amido-Resorcin.

1 Teil Amido-Resorcinchlorhydrat wird mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid zwei Stunden im Oelbade unter Rückfluss gekocht. Darauf destilliert man das Gemisch aus einem Fraktionskolben bei eingesetztem Thermometer mit freier Flamme. Bei 130°—150° geht fast reines Essigsäureanhydrid über. Erhitzt man jetzt weiter, so tritt nach kurzer Zeit Zersetzung ein. Es destilliert von neuem etwas Essigsäureanhydrid über, dann steigt das Thermometer rasch bis 280° und jetzt geht innerhalb weniger Grade ein dickes, hellgelbes Oel von eigentümlichen rettigähnlichen Geruch über, welches nach einiger Zeit in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird auf Thon gestrichen und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so lange, weisse, in Büscheln gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 55°, welche sich als Acetyl-Methyl-Oxybenzoxazol

erweisen. Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0.3040 gr Substanz lieferten 20.4 ccm N bei 744 mm u. 20°.

Berechnet für die Formel:



Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{10}O_3N$	
N 7.29%	7.53%

Durch wässeriges Alkali wird die Acetylgruppe beim Kochen, von alkoholischem bereits in der Kälte abgespalten.

Bezüglich seiner Löslichkeit verhält sich der Körper folgendermassen:

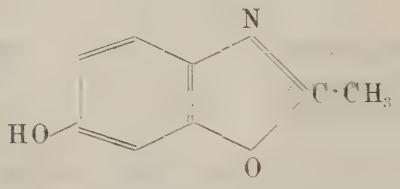
Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Alkohol	leicht l.	leicht l.
Aether	mässig l.	zieml. leicht l.
Benzol	leicht l.	sehr leicht l.
Ligroin	schwer l.	mässig l.
Chloroform	leicht l.	sehr leicht l.
Eisessig	leicht l.	sehr leicht l.
Wasser	sehr wenig l.	wenig l.

Darstellung des freien Methyl-Oxybenzoxazols.

5 gr von dem Kondensationsprodukt werden in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge (2 gr festes KOH in 10% Lösung) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Alkohol verdampft, der Rückstand

mit Wasser aufgenommen und mit Kohlensäure behandelt. Es fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher zur Reinigung wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und wieder mit Kohlensäure gefällt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man weisse, in sternförmigen Gruppen krystallisierende Nadeln vom Schmelzpunkt 193°.

Die Analyse stimmt für die Formel:



0.2338 gr Substanz lieferten 0.5517 gr CO_2 und 0.1011 H_2O
0.2033 gr „ „ 17.2 ccm N bei 744 mm u. 20°

In hundert Teilen:

Berechnet für $C_8H_7O_2N$	Gefunden
C 64.42	64.37
H 4.7	4.84
N 9.39	9.53

Der erhaltene Körper ist also ein Methyl-Oxybenzoxazol. Seine Phenolnatur zeigt sich in der Fällbarkeit durch Kohlensäure aus seiner Alkaliverbindung, ferner darin, dass er mit Diazobenzolchlorid einen Azofarbstoff liefert. Sein negativer Charakter ist übrigens so schwach, dass die Natriumverbindung bereits durch viel Wasser zerlegt werden kann.

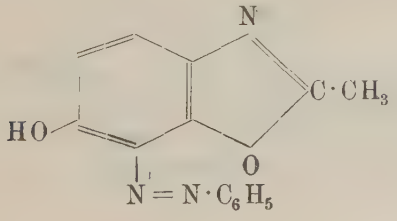
Gegenüber den gebräuchlichsten Lösungsmitteln verhält es sich folgendermassen:

Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Alkohol	leicht l.	sehr leicht l.
Aether	schwer l.	schwer l.
Benzol	mässig l.	leicht l.
Ligroin	sehr schwer l.	schwer l.
Chloroform	mässig l.	leicht l.
Wasser	unlöslich	sehr wenig l.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Methyl-Oxybenzoxazol.

1.5 gr Methyl-Oxybenzoxazol wurden in verdünnter Natronlauge gelöst (4 gr $NaOH + 40$ gr H_2O) stark gekühlt und allmählich mit einer sehr kalten Diazobenzolchloridlösung, — aus 0.93 gr Anilin in 20 ccm Wässer und 3 gr concentrierter Salzsäure, sowie 0.72 gr Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, — versetzt. Die Einwirkung erfolgte nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten. Und zwar entstand allmählich eine tiefe orangerote Färbung, welche beim Einleiten von Kohlensäure zunahm. Wurde unter Umschwenken das Einleiten von Kohlensäure einige Zeit fortgesetzt, so ergab sich schliesslich ein Punkt, wo die rote Farbe der alkalischen Lösung am intensivsten wurde, um gleich darauf in goldgelb überzugehen. Der bis dahin als Natriumsalz in Lösung befindliche Azofarbstoff wurde frei und fiel in flockigen Krystallen aus. Der Azokörper wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Holzgeist umkrystallisiert. Er stellte goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 91° dar.

Die Analyse stimmte auf die folgende Formel:



Benzolazo-Methyl-Oxybenzoxazol.

0.1727 gr Substanz lieferten 0.4193 gr CO_2 und 0.0680 gr H_2O
0.1191 gr „ „ 18.2 ccm N bei 726 mm u. 20°

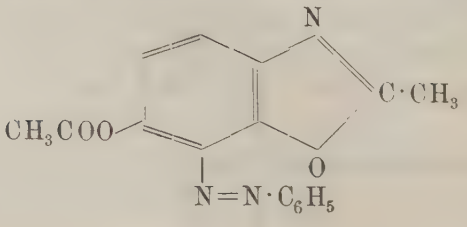
Mithin in hundert Teilen

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_3$	Gefunden
C 66.4	66.23
H 4.35	4.4
N 16.6	16.88

Der Azokörper erwies sich als ungemein leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, selbst Ligroin, namentlich beim Erwärmen. Seine Natriumverbindung war gegen Wasser beständig. Mit concentrierter Schwefelsäure giebt er eine rotgelbe Lösung, welche durch Zusatz von wenig Wasser intensivere Färbung annimmt. Durch viel Wasser wird der Farbstoff wieder gelb gefällt.

Acetylierung des Benzolazo-Methyl-Oxybenzoxazols.

4 gr von dem Azokörper wurden mit 20 gr Essigsäureanhydrid und 2 gr entwässertem Natriumacetat zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, wo es nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin erhält man hellgelbe bis goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Die Analyse stimmte auf den folgenden Körper:



Acetyl-Benzolazo-Methyl-Oxybenzoxazol.

0.1814 gr Substanz lieferten 0.4303 gr CO_2 und 0.0726 gr H_2O
0.1380 gr „ „ 0.3284 gr CO_2 und 0.0547 gr H_2O

In hundert Teilen

Berechnet als $C_{16}H_{13}N_3O$	Gefunden I	II
C 65.08	65.06	64.92
H 4.40	4.5	4.43

Von verdünnter Natronlauge wurde der Körper nicht gelöst. Auf Zusatz von Alkohol und Erwärmen erfolgte Lösung. Die Flüssigkeit zeigte die gleiche Farbe, wie die alkalische Lösung des nicht acetylierten Körpers. Dieser Umstand lässt darauf schliessen, dass die Acetylgruppe am Phenolsauerstoff sitzt, so dass erst nach deren Abspaltung ein Natriumsalz der Azoverbindung gebildet werden kann. Den gebräuchlichsten Lösungsmitteln gegenüber verhielt sich der Körper folgendermassen:

Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Benzol	zieml. leicht l.	sehr leicht l.
Ligroin	schwer l.	mässig l.
Alkohol	mässig l.	leicht l.
Aether	mässig l.	zieml. leicht l.
Holzgeist	mässig l.	leicht l.
Chloroform	leicht l.	sehr leicht l.
Eisessig	leicht l.	sehr leicht l.
Wasser	unlöslich	sehr wenig l.

Reduktion des Acetyl-Benzolazo-Methyloxy-benzoxazols.

Um die Konstitution des fraglichen Azokörpers festzustellen wurde derselbe nach Angabe von Goldschmidt[1])

[1]) Berichte der chem. Gesellsch. XXIV. 2300, XXV 1324.

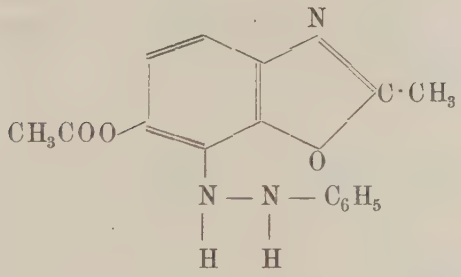
mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reduciert. Dabei zeigte es sich, dass jedesmal, sobald Entfärbung der gelben Lösung eingetreten war, auch bei Ueberschuss vom Reduktionsmittel, eine tiefe Blaufärbung eintrat. Bei dem Versuche die hierauf in Wasser filtrierte Reduktionsflüssigkeit auszuäthern, ergaben sich stets nur Schmieren. Es wurde deshalb versucht mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure die Reduktion auszuführen. Hierbei trat eine Blaufärbung zwar nicht auf, dagegen konnte durch Ausäthern der Reduktionsflüssigkeit und Verdampfen des Aethers auf dem Wasserbade ebenfalls kein brauchbares Produkt erhalten werden. Nach verschiedenen Versuchen gelang es folgendermassen die Reduktion auszuführen. 2 gr Acetyl-Azokörper wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 4 gr Zinkstaub versetzt und dazu 5 gr verdünnte Schwefelsäure gegeben. Bei ganz gelindem Erwärmen trat in einigen Minuten Entfärbung ein. Hierauf wurde sofort in Wasser (200 ccm) filtriert und wiederholt ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zuerst mit entwässertem Natriumsulfat, dann mit Chlorcalcium getrocknet und ohne Erwärmung möglichst schnell vom Aether befreit. Auf diese Weise erhielt ich weisse, leichte Krystallblättchen welche bei 110° unter Zersetzung anfingen zu schmelzen. Der wiederholt aus Methylal umkrystallisierte Körper zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Er löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Kaliumdichromat zu dieser Lösung trat die Tafelsche Reaktion auf Anilide nicht ein. Verdünnte Schwefelsäure löst den Körper in der Wärme unter Orange-Färbung. Starke Salzsäure löst ihn unter schwacher Rotfärbung, welche beim Erwärmen lebhafter wird. Salpetersäure giebt eine tiefe Rotfärbung. Essigsäureanhydrid löst schon in der Kälte, beim Erwärmen tritt Orange-Färbung ein, ein Zeichen, dass die Rotfärbung nicht auf einer Abspaltung der Acetylgruppe beruht. Mit konzentrierter Natronlauge erwärmt zersetzt sich der Körper und färbt sich dunkelbraun. In verdünnter

Natronlauge tritt Lösung unter Rotfärbung ein. In Sodalösung erfolgt langsam Lösung und Dunkelfärbung.

Wird die ätherische Lösung des Körpers mit Quecksilberoxyd geschüttelt, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass das Oxyd sich grau färbt, während die abfiltrierte Lösung die gelbe Farbe des Azokörpers zeigt. Dieselbe Färbung tritt auch durch Schütteln mit Zinkstaub ein. Erhitzt man das Reduktionsprodukt kurze Zeit über der Flamme, so zersetzt es sich unter Bildung von primären Amin, wie die Isonitrilreaktion beweist.

Um zu prüfen, ob in dem Reduktionsprodukt die Acetylgruppe noch vorhanden ist, oder ob sie durch die Reduktion eliminiert worden ist, wurde etwas von dem Körper mit Natronlauge zur Trockene verdampft, mit arseniger Säure gemischt und erhitzt. Die Kakodylreaktion trat unverkennbar ein, ein Beweis, dass eine Acetylverbindung vorliegt. Nach alledem ist anzunehmen, dass ein Hydrazokörper vorliegt, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

Seine Konstitution dürfte mithin folgende sein.



Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1.) 0.1681 gr Substanz lieferten
0.3967 gr CO_2 und 0.0792 gr H_2O

2.) 0.1566 gr Substanz lieferten
20.1 cem N bei 731 mm und 18°.

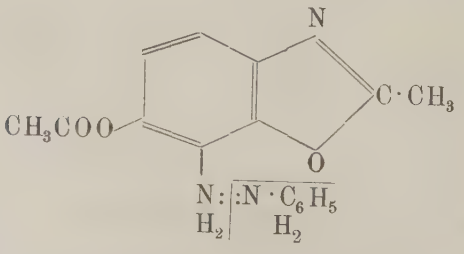
In hundert Teilen

Berechnet als $C_{16}H_{15}O_3N_3$	Gefunden
C 64.6	64.38
H 5.0	5.2
N 14.1	14.3

Gegen die gebräuchlichsten Lösungsmittel verhielt sich die Verbindung folgendermassen:

Benzol löste in der Kälte schwer, in der Wärme nicht viel. Ligroin nahm in der Kälte fast gar nichts, in der Wärme nur wenig auf. Alkohol, Chloroform und Methylal dagegen lösten in der Kälte den Körper leicht, in der Wärme sehr leicht auf. Aether nahm in beiden Fällen nicht viel auf.

Die Entfärbung der gelben Lösung des Acetylazokörpers trat durch Essigsäure weit leichter und schneller ein, als durch Schwefelsäure. In einzelnen Fällen, wenn nämlich Zinkstaub und Schwefelsäure längere Zeit mit der Farbstofflösung in Berührung blieben, konnte im wässrigen Rückstand nach dem Ausäthern Anilin nachgewiesen werden. Es war dann offenbar die Reduktion weiter gegangen und hatte Spaltung des Azokörpers bewirkt.



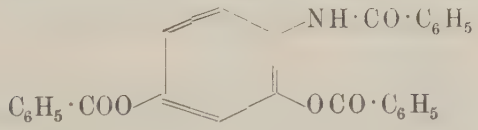
Es ist jedoch nicht gelungen das daneben gebildete Amido-Phenol in brauchbarer Form zu isolieren.

Benzoylierung des Amido-Resorcins nach Schotten-Baumann.

10 gr Amido-Resorcinchlorhydrat werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 5 gr Benzoylchlorid versetzt, dann unter kräftigem Schütteln mit 10% Natronlauge annähernd neutralisiert. Mit abwechselnden Zusätzen von Benzoylchlorid und Natronlauge wird dann fortgefahren, solange etwas ausfällt, wozu etwa 25 gr Benzoylchlorid erforderlich sind. Während der Reaktion erwärmt sich die Mischung stark und wird zweckmässig durch kaltes Wasser abgekühlt. Man trägt Sorge, dass die Reaktion am Schluss schwach alkalisch bleibt.

Es fällt eine reichliche Menge eines gelblichen, körnigen Niederschlages aus, welcher abgesaugt, mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen wird. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin wird ein rein weisser in zarten seidenartigen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 172° erhalten.

Die Analyse stimmte auf ein Tribenzoylderioat von der folgenden Formel:



1. 0.2090 gr Substanz lieferten
   0.5673 gr CO_2 und 0.0837 gr H_2O
2. 0.1965 gr Substanz lieferten
   6.2 ccm N bei 741 mm u. 25°
3. 0.2870 gr Substanz lieferten
   8.8 ccm N bei 742 mm u. 23°

In hundert Teilen:

Berechnet für $C_{27}H_{29}O_5N$	Gefunden	
C 74.1	74.08	
H 4.34	4.48	
	I	II
N 3.2	3.4	3.38

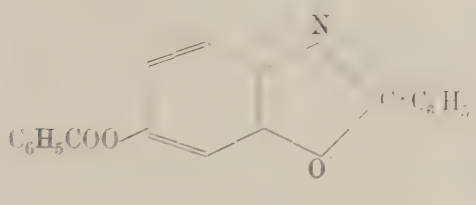
Das Tribenzoylamido-Resorcin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenigstens in der Wärme, löslich. Benzol, sowie Eisessig lösen bereits in der Kälte ziemlich viel, in der Wärme sehr leicht. Ligroin löst in der Kälte so gut, wie nichts, in der Wärme wenig. Aether nimmt in der Kälte wenig, in der Wärme nicht sehr viel auf. Alkohol löst in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht. Essigester und Chloroform nehmen bereits in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen reichliche Mengen auf. In Wasser dagegen ist die Verbindung unlöslich.

Durch alkoholisches Kali lässt sich der Körper wieder in Amido-Resorcin und Benzoësäure spalten.

Darstellung eines Ortho-Kondensationsproduktes aus Amido-Resorcin und Benzoylchlorid.

5 gr salzsaures Amido-Resorcin werden fein gepulvert mit 25 gr Benzoylchlorid unter Rückfluss $1^1/_2$ Stunden im Oelbade auf ca. 180° erhitzt. Zuerst macht sich eine lebhafte Gasentwickelung bemerkbar, reichliche Mengen von Salzsäure entweichen durch das Kühlrohr, während später weisse Blättchen von Benzoësäure sich im Rohre ansetzen. Das Reaktionsprodukt, welches schliesslich eine klare Lösung darstellt, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es wird mit Soda-Lösung zerrieben, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise weisse Krystallnadeln, vom Schmelzpunkt 118.5.

Die Analyse stimmte auf ein Benzoyl-Phenyl-Oxybenzoxazol von der Formel:



1. 0.1884 gr Substanz lieferten
   0.5274 gr CO_2 und 0.0726 gr H_2O
2. 0.2747 gr Substanz lieferten
   11.4 ccm N bei 740 mm und 18°.

In hundert Teilen

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3N$	Gefunden
C 76.20	76.36
H 4.12	4.31
N 4.44	4.69

Gegen die gebräuchlichsten Lösungsmittel verhält sich der Körper folgendermassen:

Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Alkohol	wenig l.	leicht l.
Aether	leicht l.	leicht l.
Benzol	mässig l.	leicht l.
Ligroin	schwer l.	mässig l.
Chloroform	leicht l.	sehr leicht l.
Eisessig	leicht l.	sehr leicht l.
Essigester	mässig l.	leicht l.
Wasser	unlöslich l.	unlöslich

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird er nicht wieder in Amido-Resorcin und Benzoësäure gespalten, sondern

man erhält auf diese Weise eine intensiv grün fluorescierende Lösung. Unterbricht man den Verlauf der Reaktion nachdem die Entwickelung der Salzsäuredämpfe aufgehört hat, so erhält man einen Körper, welcher bei der Verseifung Amido-Resorcin und Benzoësäure liefert und sich als Tribenzoylamido-Resorcin erweist.

Darstellung eines Ortho-Kondensationsproduktes durch trockene Destillation von Tribenzoyl-Amidoresorcin.

10 gr Tribenzoyl-Amido-Resorcin werden in einem Fraktionirkölbchen mit tief angesetzten Ablaufrohr kurze Zeit im Oelbade auf 210° erhitzt, bis sich die Sublimation von Benzoësäure bemerkbar macht. Dann wird das Kölbchen mit freier Flamme erhitzt, bei eingesetztem Thermometer. Bei 250° geht fast reine Benzoësäure über. Dann steigt das Quecksilber schnell, und zwar bis über die Grenzen der Skala. Bei ungefähr 400° geht ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Diese zweite Fraktion wird wiederholt mit Sodalösung zerrieben, um die anhaftende Benzoësäure zu entfernen, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 118.5°.

Mit alkoholischem Kali giebt der Körper eine grün fluorescierende Lösung.

Schmelzpunkt, Verhalten bei der Verseifung und Löslichkeitsverhältnisse deuteten auf die Identität dieses Körpers mit dem vorigen, dem Benzoyl-Phenyl-Oxybenzoxazol, hin. Auch die Analyse bestätigt diese Annahme.

0.1629 gr Substanz lieferten

0.4546 gr CO_2 und 0.0630 gr H_2O

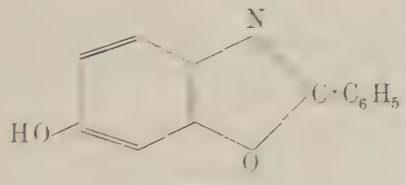
In hundert Teilen

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2N$	Gefunden
C 76.20	76.13
H 4.12	4.32

Darstellung des freien Phenyl-Oxybenzoxazols.

5 gr Benzoyl-Phenyl-Oxybenzoxazols werden mit alkoholischer Kalilauge (2 gr KOH + 20 gr Alkohol) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Alkohol im Dampfstrom abgetrieben, der Rückstand nötigenfalls noch mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure behandelt. Es fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 217° zeigt. Der Körper erweist sich als Phenol durch seine Eigenschaft aus wässerig alkalischer Lösung mit Kohlensäure gefällt zu werden, sowie durch seine Fähigkeit mit Diazobenzolchlorid zu einem Azofarbstoff zu kuppeln.

Es ist das bereits von F. Henrich[1]) dargestellte Phenyl-Oxybenzoxazol.



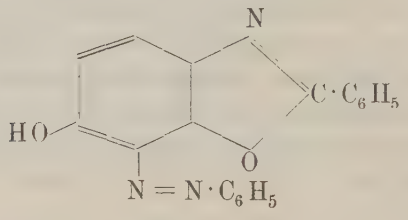
Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenyl-Oxybenzoxazol.

2,2 gr Phenyl-Oxybenzoxazol wurden in verdünnter Natronlauge (4 gr NaOH + 40 gr H_2O) gelöst, stark gekühlt und allmählich mit einer sehr kalten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Letztere wurde so bereitet, dass 0,93 gr Anilin in 20 ccm Wasser und 3 gr Salzsäure gelöst und mit 0,72 gr Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt wurden. Der Zusatz der ersten Tropfen der Diazolösung zu derjenigen des Oxazols erzeugte eine orangerote Färbung, welche allmählich in blutrot überging. Eine geringe Gasentwicklung machte sich bemerkbar, obgleich die Temperatur

[1]) Monatshefte f. Chemie XIX p. 498.

der Reaktionsflüssigkeit unter 0 Grad blieb. Nach halbstündigem Stehen wurde das gebildete Natriumsalz des Azokörpers durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, worauf die freie Azoverbindung als gelbe flockige Masse ausfiel. Dieselbe wurde abgesaugt aus Eisessig umkrystallisiert und zeigte Schmelzpunkt 184°.

Die Analyse stimmte auf einen Körper von der Formel:



Benzolazo-Phenyl-Oxybenzoxazol.

1. 0.1180 gr Substanz ergaben
   0.3130 gr CO_2 und 0.0467 gr H_2O
2. 0.1020 gr Substanz lieferten
   12.1 ccm N bei 746 mm u. 17°.

In hundert Teilen:

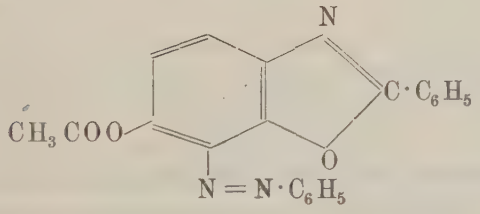
Berechnet als $C_{19}H_{13}O_2N_3$	Gefunden
C 72.38	72.36
H 4.12	4.37
N 13.3	13.58

Von den meisten organischen Lösungsmitteln wird der Azokörper sehr leicht aufgenommen. So löst ihn Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Eisessig schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlichem Masse, mehr noch beim Erwärmen. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit rotgelber Farbe. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung mehr rot, durch viel Wasser fällt der Körper wieder aus. Mit Natronlauge giebt er eine blutrote

Lösung. Das Natriumsalz ist aber so unbeständig, dass es bereits durch reichlich Wasser zerlegt wird. Die Fluorescenz des freien Phenyl-Oxybenzoxazols ist durch die Kuppelung vollständig verloren gegangen.

Acetylierung des Benzolazo-Phenyl-Oxybenzoxazols.

2.5 gr Benzolazo-Phenyloxybenzoxazol werden mit 10 gr Essigsäureanhydrid und 1 gr entwässertem Natriumacetat zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei von feinen gelben Nadeln. Dieselben werden abgesaugt, zur Entfernung des Natriumacetats mit Wasser behandelt und aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so goldgelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 183°. Die Analyse stimmte auf ein Acetyl-Benzolazo-Phenyl-Oxybenzoxazol von der wahrscheinlichen Formel.



0.1527 gr Substanz ergaben
0,3950 gr CO_2 und 0.0588 gr H_2O
In hundert Teilen

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N_3$	Gefunden
C 70.59	70.56
H 4.2	4.31

Von wässrigem Kali wurde der Körper nicht gelöst, wohl aber beim Erwärmen von alkoholischem. Die Lösung

zeigt dann ganz die Farbe der alkalischen Lösung vom nicht acetylierten Azokörper. Demnach ist zu vermuten, dass die Acetylgruppe am Phenolsauerstoff sitzt, so dass erst nach deren Entfernung die Bildung eines Alkalisalzes des Azokörpers möglich ist.

Gegenüber den gebräuchlichsten Lösungsmitteln verhielt sich der Körper folgendermassen:

Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Benzol	leicht l.	sehr leicht l.
Ligroin	schwer l.	mässig l.
Alkohol	schwer l.	mässig l.
Aether	schwer l.	mässig l.
Holzgeist	mässig l.	leicht l.
Chloroform	leicht l.	sehr leicht l.
Eisessig	leicht l.	sehr leicht l.

Versuche zur Reduktion des Acetyl-Phenyl-Azokörpers.

Es gelang nicht durch Behandlung des Acetyl-Benzol-azo-Phenyl-Oxybenzoxazols in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure ein brauchbares Reduktionsprodukt zu gewinnen, weil die relative Schwerlöslichkeit des Acetyl-Azokörpers in Alkohol der schnellen Isolierung des reducierten Körpers hinderlich war und dadurch dessen Zersetzung begünstigte. Es wurde deshalb versucht die Reduktion in der Weise vorzunehmen, dass der Acetylkörper in Eisessig gelöst wurde und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt wurde. Die Eisessiglösung schied zwar beim Filtrieren in Wasser das Reduktionsprodukt ab, dasselbe konnte aber nicht in der erforderlichen Menge und Reinheit erhalten werden, um stimmende Analysen zu liefern.

Der Körper löste sich in Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Seine ätherische Lösung mit Quecksilberoxyd geschüttelt wurde gelb gefärbt. Ueberhaupt zeigte er grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Acetyl-Methyl-Hydrazokörper wie z. B. gegen Mineralsäuren, Alkali und Essigsäureanhydrid.

Einführung von Mono-nitro-substituierten Benzoylgruppen in das Amido-Resorcin.

a. Paranitrobenzoylderivat.

2 gr salzsaures Amido-Resorcin wurden in 30 ccm Wasser gelöst und abwechselnd mit kleinen Portionen Paranitrobenzoylchlorid in fein gepulvertem Zustande (im Ganzen 6 gr) und 10% Natronlauge (entsprechend 1.6 gr NaOH) versetzt. Es wurde fortwährend kräftig geschüttelt und die Reaktion dauernd alkalisch erhalten. Nach diesem Verfahren wurden jedoch schlechte Ausbeuten erhalten, da einerseits ein Teil des gebildeten Benzoylderivates durch die Lauge weiter verseift wurde, andererseits ein grosser Teil des Nitrobenzoylchlorids nicht in Reaktion trat, sondern sich zu Boden setzte und später mit dem Reaktionsprodukt zugleich abgesaugt wurde. Die Ausbeuten wurden aber befriedigende, als das Nitrobenzoylchlorid in der eben ausreichenden Menge Aether gelöst und in kleinen Portionen abwechselnd mit Natronlauge zu der Lösung des Amido-Resorcins gegeben wurde.

Das Nitrobenzoylderivat fiel krümlich krystallinisch aus. In den niedrig siedenden Krystallisationsmitteln wie Aether, Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Holzgeist, Ligroin, Toluol war der Körper auch in der Wärme sehr schwer löslich, dagegen liess er sich aus Nitrobenzol gut umkrystallisieren und bildete flockige, voluminöse Krystallmassen vom Schmelzpunkte 266°, welche durch eine schwefelgelbe Farbe ausgezeichnet waren.

Die Analyse stimmte auf ein Tri-Nitrobenzoyl-Amido-Resorcin.

1. 0.2278 gr Substanz lieferten
   0.4745 gr CO_2 und 0.0605 gr H_2O
2. 0.2664 gr Substanz lieferten
   23.5 ccm N bei 744 mm und 17.5°.

In hundert Teilen

Berechnet für $C_{27}H_{16}O_{11}N_4$	Gefunden
C 56.65	56.82
H 2.79	2.97
N 9.79	9.95

Das gleiche Triparanitrobenzoyl-Amido-Resorcin entstand wenn entsprechende Mengen des Nitrobenzoylchlorids mit Amido-Resorcin längere Zeit erhitzt wurden.

---

b. Metanitrobenzoylderivat.

2 gr salzsaures Amido-Resorcin wurden in 30 ccm Wasser gelöst und unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit kleinen Portionen in Aether gelöstem Metanitrobenzoylchlorid (6 gr.) und 10% Natronlauge (1,6 gr Na OH) versetzt. Das Metanitrobenzoylderivat fiel als bräunliche krümliche Masse aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde eine fast farblose, leichte Krystallmasse vom Schmelzpunkt 231° erhalten. In den gebräuchlichen niedrigsiedenden Lösungsmitteln war der erhaltene Körper sehr schwer löslich wie die Paraverbindung.

Die Analyse stimmte auf ein

Trinitrobenzoyl-Amido-Resorcin

0.0998 gr Substanz lieferten
0.2076 gr CO_2 und 0.0270 gr H_2O
0.1740 gr Substanz lieferten
15.7 ccm N bei 724 mm und 20°.

In hundert Teilen

Berechnet für $C_{27}H_{16}O_{11}N_4$	Gefunden
C 56.65	56.74
H 2.79	3.02
N 9.79	9.85

---

c. Orthonitrobenzoylderivat.

2 gr salzsaures Amido-Resorcin wurden in 30 ccm Wasser gelöst und abwechselnd mit kleinen Portionen Orthonitrobenzoylchlorid (6 gr) und 10% Natronlauge (1,6 gr NaOH) unter starkem Schütteln versetzt. Da das Orthonitrobenzoylchlorid flüssig ist, so ist es nicht nötig, wie bei den beiden Isomeren, dasselbe in Aether zu lösen. Das erhaltene Derivat war anfangs schmierig und wurde nach mehrstündigem Stehen im Vakuumexsiccator fest. In den niedrig siedenden Lösungsmitteln war es, wie die beiden Isomeren schwer löslich, dagegen lies es sich aus Amylalkohol gut umkrystallisiren und bildete farblose, leichte Krystalle vom Schmelzpunkt 128°. Die Analyse stimmte auf ein

Trinitrobenzoyl-Amido-Resorcin

1) 0.1905 gr Substanz lieferten
0.3954 gr CO_2 und 0.0478 gr H_2O
2) 0.2110 gr Substanz lieferten
18.7 ccm N bei 740 mm u. 18°

In hundert Teilen

Berechnet als $O_{27}H_{16}O_{11}N_4$	Gefunden
C 56.65	56.49
H 2.79	2.81
N 9.79	9.96

Versuche die Ortho-Kondensation der drei Trinitrobenzoyl-Amido-Resorcine herbeizuführen.

Um zu prüfen, ob sich aus den Nitrobenzoyl-Amido-Resorcinen durch Abspaltung von Nitrobenzoësäure ein Orthokondensationsprodukt gewinnen lasse, oder ob die Nitrogruppe diesem Vorgange hinderlich sei, wurden folgende Versuche angestellt, welche beim Tribenzoyl-Amido-Resorcin zu einer Anhydrisirung geführt hatten:

1. Trockene Destillation des Nitrobenzoylderivates. Hierbei zersetzte sich der Körper stets unter Bildung gelber Dämpfe und Hinterlassung von Kohle. Auch im Vakuum war der Erfolg der gleiche.

2. Erhitzen von Nitrobenzoylchlorid mit Amido-Resorcin. Dabei ging die Reaktion immer nur bis zum Trinitrobenzoylderivat, Anhydrisierung trat nicht ein.

3. Spaltung durch Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 1 Vol. H_2O) unter Erwärmen.

4. Kochen mit Anilin oder Chinolin. Auch in den beiden letzten Fällen war keine Kondensation zu erreichen.

Lebenslauf.

Ich, Eugen Ludwig Benno Wilhelm Wagner, evangelischer Konfession, wurde am 2. Juli 1873 als Sohn des verstorbenen Postdirektors August Wagner und seiner Ehefrau Elise geb. Arning zu Schlettstadt im Elsass geboren. Ich besuchte zuerst die Vorschule des Realgymnasiums zu Schlettstadt, von 1883—1892 das Magdalenen- bezüglich Friedrichgymnasium zu Breslau. Vom 1. April 1892 an widmete ich mich der Apothekerlaufbahn, bestand nach dreijähriger Praxis das pharmaceutische Gehilfenexamen mit dem Prädikat „gut“ und bezog nach drei weiteren praktischen Jahren im Sommer-Semester 1898 die Universität Breslau. Ich studierte Pharmacie und vollendete am 31. Oktober 1890 die pharmaceutische Staatsprüfung vor der pharmaceutischen Prüfungskommission zu Breslau mit dem Prädikat „sehr gut.“ Vom 1. Oktober 1899 bis 31. März 1900 war ich als Assistent am hygienischen Institut der Universität Breslau beschäftigt. Im Sommersemester 1900 bezog ich die Universität Erlangen, um mich dem Studium der Naturwissenschaften besonders der Chemie zu widmen. Im Februar 1901 legte ich das Verbandsexamen ab und am 17. Juli 1902 bestand ich die Doktorprüfung „magna cum laude.“

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Busch, Otto Fischer, Flügge, Henrich, O. E. Meyer, Poleck, Pax, Solereder, Wiedemann.

Ihnen allen, besonders meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Th. Poleck, dem ich die Einführung in das Studium der Chemie verdanke, sage ich meinen besten Dank.